

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-064832

(43)Date of publication of application : 23.03.1987

---

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B29C 41/12  
C09K 19/38  
// B29K 67:00  
B29L 7:00

---

(21)Application number : 60-207236

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 18.09.1985

(72)Inventor : SUENAGA JUNICHI  
MORI TADAHIRO  
KIYUUTA KEIZOU

---

## (54) TRANSPARENT FILM AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a transparent film wherein rigid molecules exist randomly in a nonoriented state and which is useful as a permeable membrane for low- molecular materials such as gas, liquid, etc., by casting a soln. of a specified polyester in fluoroacetic acid.

CONSTITUTION: A polyester composed of 24W64mol% of a p-hydroxybenzoic acid residue (A), 38W18mol% of a terephthalic acid residue (B) and 38W18mol% of an ethylene glycol residue (C) in a ratio of component B to component C of 1 and capable of forming an anisotropic melt having an intrinsic viscosity of 0.4 or above is dissolved in trifluoroacetic acid to obtain a clear polymer soln. having a viscosity of 1,000W100,000cps. The polymer soln. is cast and the solvent is evaporated from the cast article to obtain a transparent film of 5 $\mu$ W2mm in thickness.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-64832

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)3月23日  
 C 08 J 5/18 CFD 8115-4F  
 B 29 C 41/12 7446-4F  
 C 09 K 19/38 6556-4H  
 // B 29 K 67:00  
 B 29 L 7:00

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 透明フィルム及びその製造方法

⑰ 特 願 昭60-207236

⑱ 出 願 昭60(1985)9月18日

⑲ 発 明 者 末 永 純 一 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内  
 ⑲ 発 明 者 森 忠 弘 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内  
 ⑲ 発 明 者 給 田 圭 三 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内  
 ⑲ 出 願 人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

透明フィルム及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) (I) p-ヒドロキシ安息香酸の残基24～64モル％、(II)テレフタル酸の残基38～18モル％及び(III)エチレングリコールの残基38～18モル％(ただし、(II)と(III)のモル比は1である。)から本質的に構成され、固有粘度0.4以上を有する異方性溶融物を形成しうるポリエステルよりなる透明フィルム。  
 (2) (1) p-ヒドロキシ安息香酸の残基24～64モル％、(II)テレフタル酸の残基38～18モル％及び(III)エチレングリコールの残基38～18モル％(ただし、(II)と(III)のモル比は1である。)から構成され、固有粘度0.4以上を有する異方性溶融物を形成しうるポリエステルの、トリフルオロ酢酸に溶解して透明なポリマー溶液を得、得られた溶液

を流延し、しかるのち流延物から溶媒を揮散させることを特徴とする透明フィルムの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、異方性溶融物を形成しうるポリエステルよりなる透明なフィルム及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

p-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートからなる異方性溶融物を形成しうるポリエステル(以下、液晶ポリエステルという。)は、米国特許第3,804,805号明細書、米国特許第3,778,410号明細書、J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., P2043 (1976)などに W. J. Jackson等によって報告されて以来注目され、その後、数多くの研究がなされてきた。

この液晶ポリエステルは、10オングストローム以上の剛直セグメントを骨格とし、溶融重合で得られた際、不透明の樹脂として得られる。

(発明が解決しようとする問題点)

この液晶ポリエステルは、熔融状態で剪断を与えれば容易に配向するので、熔融成形の際、条件を工夫することによって配向状態の異なる成形物が得られる。これら熔融成形によって得られる配向状態の異なる成形物は異なる物性を示すが、いずれも不透明であった。

従来、透明、不透明にかかわらず、種々の合成高分子のフィルムが出題しているが、10オングストローム以上の剛直セグメントを主骨格とするポリマーからなり、それらが全く配向していないで透明なフィルムは知られていない。このような分子が完全に無配向なフィルムであれば、気体や液体などの低分子の透過性の改善が期待される。

したがって、本発明の目的は、液晶ポリエステルからなる透明なフィルム及びその製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

かかる目的は、特定の液晶ポリエステルを特定の溶媒に溶解して溶液とし、これを流延したのち

脱溶剤することによって達成される。

すなわち本発明は、(I) (1) p-ヒドロキシ安息香酸の残基24~64モル%、(II)テレフタル酸の残基38~18モル%及び(III)エチレングリコールの残基38~18モル% (ただし、(II)と(III)のモル比は1である。) から本質的に構成され、固有粘度0.4以上を有する異方性溶融物を形成しうるポリエステルよりなる透明フィルム及び(II) 上記異方性溶融物を形成しうるポリエステルのトリフルオロ酢酸に溶解して透明なポリマー溶液を得、得られた溶液を流延し、しかるのち流延物から溶媒を揮散させることを特徴とする透明フィルムの製造方法である。

本発明に使用される液晶ポリエステルは、p-ヒドロキシ安息香酸の残基24~64モル%、テレフタル酸の残基38~18モル%及びエチレングリコールの残基38~18モル% (ただし、テレフタル酸の残基とエチレングリコールの残基のモル比は1である。) から本質的に構成される異方性溶融物を形成しうるポリエステルである。こ

- 3 -

の組成範囲外では異方性溶融物を形成しにくいので、好ましくない。

この液晶ポリエステルには、液晶性を失わぬ範囲で、好ましくは20モル%未満の範囲で、例えばビスフェノールA、ビスフェノールのようなジオール化合物、アジピン酸、アゼライン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸のようなジカルボン酸化合物、あるいは2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸などのような成分が共重合されたものであってもよい。

本発明に使用される液晶ポリエステルは、1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノールが重量比で50/50の溶媒を用いて30℃で測定した固有粘度が0.4以上、好ましくは0.55以上のものである。固有粘度が0.4未満では、高分子としての十分な強力を示さず、また脆くなるので、本発明の目的にそぐわない。

本発明に使用される液晶ポリエステルは、種々の方法で合成することができる。例えば、通常のポリエステル合成のように、アセチル化されたモ

- 4 -

ノマーを用いて溶融重合することもできるし、また、特公昭56-18016号公報に開示されているように、あらかじめp-ヒドロキシ安息香酸を除く成分のみから得られたポリエステルとp-アセトキシ安息香酸とを加熱溶融し、乾漙真空流下、アシドリシス反応によって共重合ポリエステルフラグメントを生成させ、次いで減圧し増粘させるという方法で製造することもできる。

本発明のフィルムを製造するには、まず上記の液晶ポリエステルのトリフルオロ酢酸に溶解する。液晶ポリエステルは、常温で攪拌すれば溶解するが、加熱しても差しつかえない。本発明においては、溶媒として100%トリフルオロ酢酸を用いることが好ましいが、透明なポリマー溶液が得られるならば、例えば、揮発性でトリフルオロ酢酸と反応せず、かつ、比較的本発明の液晶ポリエステルに対して良溶媒であるクロロホルム、メチレンクロライドなどが、好ましくは30重量%未満の範囲で混合されたものであってもよい。ポリマー溶液中の液晶ポリエステルの濃度は、液晶ポリ

- 5 -

- 6 -

エステルが透明均一に溶解されてさえいればいかなる濃度であってもよいが、作業性からみて、流延時のポリマー溶液の粘度が1,000~100,000センチポイズであることが好ましい。

本発明においては、次いでポリマー溶液を流延し、流延物から溶媒を揮散させる。ポリマー溶液の流延及び溶媒の揮散には公知の装置や方法を採用することができる。表面のなめらかな均一なフィルムを得るためには、溶媒は徐々に揮散させることが望ましい。得られるフィルムは、その最低限の強度を保つため、5 $\mu$ 以上の厚さを有することが望ましく、また、溶剤を速やかに揮散させるためには、得られるフィルムの厚さが2 $\mu$ 以下になるようにすることが望ましい。

#### (実施例)

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

p-ヒドロキシ安息香酸60モルとポリエチレンテレフタレート40モルとからなる固有粘度

(1,1,2,2-テトラクロルエタン/フェノールが重量比で50/50の溶媒中、30℃で測定した。以下同じ)0.65の液晶ポリエステル13重量部をトリフルオロ酢酸87重量部に溶解した。得られたポリマー溶液は、透明、均一で、溶液粘度は3,000センチポイズであった。

このポリマー溶液を、水平なガラス板上に流延して、25℃で24時間かけて溶媒を徐々に揮散させた。

得られたフィルムは、厚さ200 $\mu$ の透明なフィルムであった。X線、偏光顕微鏡の観察により、分子が配向していないことが確かめられた。

#### 比較例1

実施例1の液晶ポリエステルを、T-ダイとニップロールを備えたエクストルーダーで押し出し成膜し、厚さ200 $\mu$ のフィルムを得た。(溶融温度は255℃とした。)

得られたフィルムは、黄色味を帯びた全く不透明のものであった。

- 7 -

- 8 -

#### 実施例2

p-ヒドロキシ安息香酸50モルとポリエチレンテレフタレート50モルとからなる固有粘度0.68の液晶ポリエステル11重量部を、トリフルオロ酢酸89重量部に溶解した。得られたポリマー溶液は、透明、均一で、溶液粘度は8,000センチポイズであった。

このポリマー溶液から、実施例1と同様の方法で厚さ100 $\mu$ の透明フィルムを作成した。このフィルムは、X線、偏光顕微鏡により分子が配向していないことが確かめられた。

#### 比較例2

実施例2において用いた液晶ポリエステル10重量部を、トリフルオロ酢酸45重量部とクロロホルム45重量部とからなる混合溶媒90重量部に加え、攪拌したが、白濁した溶液しか得られなかった。

この白濁したポリマー溶液を実施例1と同様の方法で流延し、溶媒の揮散を行ったところ、得ら

れたフィルムは白濁・不透明のものであった。

#### (発明の効果)

本発明の透明フィルムは、剛直分子が無配向でランダムに存在するため、気体や液体などの低分子が透過する際において特異な挙動を示すことが期待され、透過膜としての応用が期待される。

本発明の透明フィルムは、無配向であるために比較的弱く、脆いので、使用に際しては、ガラス支持体や金属支持体上に作成することが好ましい。また、本発明の透明フィルムは、透過膜のほか、特殊コーティング膜として用いることもできる。

特許出願人 ユニチカ株式会社

- 9 -

- 10 -